

IMPACT-RESISTANT POLYOXYMETHYLENE MOULDING COMPOUNDS WITH A LOW EMISSION, THE USE THEREOF AND MOULDED BODIES PRODUCED THEREFROM

Publication number: WO0226884

Publication date: 2002-04-04

Inventor: DISCH STEFAN (DE); WITAN KURT (DE); HOFMANN ERNST (DE); KURZ KLAUS (DE)

Applicant: TICONA GMBH (DE); DISCH STEFAN (DE); WITAN KURT (DE); HOFMANN ERNST (DE); KURZ KLAUS (DE)

Classification:






- international: C08K5/07; C08K5/098; C08K5/10; C08K5/101; C08K5/103; C08K5/13; C08K5/16; C08K5/34; C08K5/47; C08L59/00; C08L59/02; C08L59/04; C08K5/00; C08L59/00; (IPC1-7): C08L59/00; C08K5/00; C08K5/098

- European: C08K5/098; C08K5/10; C08K5/13; C08K5/34; C08L59/00; C08L59/02; C08L59/04

Application number: WO2001EP10710 20010917





Priority number(s): DE20001047488 20000926; DE20011026787 20010601

Also published as:

 WO0226885 (A1)
 US2003162912 (A1)
 EP1339794 (A0)
 EP1325078 (A0)
 EP1339794 (B1)

more >>

Cited documents:

 EP0605736
 US5393813
 US5369177
 EP0853098

Report a data error here

Abstract of WO0226884

The invention relates to a polyoxymethylene moulding compound containing: (A) 0.01-1.0 wt. % of a cyclic stabilizer, which contains at least one nitrogen atom in the ring, (B) 0.001-0.5 wt. % of a carboxylic acid salt, (C) 5-50 wt. % of an impact-resistance modifier, (D) 0.0-2.0 wt. % of a sterically hindered phenol compound, (E) 0.0-1.0 wt. % of at least one stabilizer from the group of benzotriazole derivatives or benzophenone derivatives or aromatic benzoate derivatives, (F) 0.0-0.8 wt. % of a sterically hindered amine acting as a light stabilizer (HALS), (G) a proportion of a polyoxymethylene polymer to make up to 100 wt. %. The inventive moulding compounds have a substantially reduced formaldehyde emission, while retaining the degree of mechanical characteristics, in particular the impact-resistance and resilience.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

PCT

WO 02/26884 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/00,
C08K 5/00, 5/098

24, 63808 Haibach (DE). KURZ, Klaus [DE/DE];
Rudolf-Breitscheid-Str. 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10710

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,
DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT,
UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2001 (17.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
100 47 488.8 26. September 2000 (26.09.2000) DE
101 26 787.8 1. Juni 2001 (01.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kel-
sterbach (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DISCH, Stefan
[DE/DE]; Friedrich-Stolze Str. 17, 61462 Königsstein
(DE). WITAN, Kurt [DE/DE]; Zeil 17 a, 65719 Hofheim
(DE). HOFMANN, Ernst [DE/DE]; Schubertstrasse:

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPACT-RESISTANT POLYOXYMETHYLENE MOULDING COMPOUNDS WITH A LOW EMISSION, THE USE
THEREOF AND MOULDED BODIES PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHE POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSEN MIT GERINGER EMISSION, IHRE VERWEN-
DUNG UND DARAUS HERGESTELLTE FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a polyoxymethylene moulding compound containing: (A) 0.01-1.0 wt. % of a cyclic sta-
bilizer, which contains at least one nitrogen atom in the ring, (B) 0.001-0.5 wt. % of a carboxylic acid salt, (C) 5-50 wt. % of an
impact-resistance modifier, (D) 0.0-2.0 wt. % of a sterically hindered phenol compound, (E) 0.0-1.0 wt. % of at least one stabi-
lizer from the group of benzotriazole derivatives or benzophenone derivatives or aromatic benzoate derivatives, (F) 0.0-0.8 wt. %
of a sterically hindered amine acting as a light stabilizer (HALS), (G) a proportion of a polyoxymethylene polymer to make up to
100 wt. %. The inventive moulding compounds have a substantially reduced formaldehyde emission, while retaining the degree of
mechanical characteristics, in particular the impact-resistance and resilience.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyoxymethylen Formmasse enthaltend: (A) 0.01-1.0 Gew. %
eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthält, (B) 0.001-0.5 Gew. % eines Salzes einer Car-
bonsäure, (C) 5-50 Gew. % eines Schlagzähmodifikators, (D) 0.0-2.0 Gew. % einer sterisch gehinderten Phenolverbindung, (E)
0.0-1.0 Gew. % mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische
Benzoatderivate, (F) 0.0-0.8 Gew. % eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS), (G) ad 100 Gew. % eines
Polyoxymethylen Polymeren. Die erfindungsgemässen Formmassen weisen eine wesentlich reduzierte Formaldehydemission auf,
wobei das mechanische Eigenschaftsniveau, besonders die Schlagzähigkeit und Festigkeit, erhalten bleibt.

WO 02/26884 A1

Beschreibung

Schlagzähe Polyoxymethylen-Formmassen mit geringer Emission, ihre Verwendung und daraus hergestellte Formkörper

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft schlagzäh modifizierte Polyoxymethylen-Formmassen, die zur Herstellung von Formteilen oder Extrudaten geeignet sind. Die damit hergestellten Produkte sind besonders stabil bei der Verarbeitung und zeichnen sich durch niedrige Formaldehydemission und geringen Geruch aus.

- Diese Anmeldung bezieht sich auf die deutschen Patentanmeldungen DE
10 10126787.8 und DE 10047488.8, auf die hiermit ausdrücklich verwiesen wird. Diese sind hiermit Bestandteil der Offenbarung dieser Patentanmeldung.

- Seit ihrer Markteinführung vor etwa 40 Jahren haben sich Polyoxymethylene als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau, in der Elektroindustrie und
15 in der Medizintechnik findet Polyoxymethylen breite Anwendung. Dabei wird von Polyoxymethylen-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Härte und Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen
20 60 und 70 N/mm². Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten Copolymeren findet man Werte zwischen 2400 und 3100 N/mm². Für die Bruchdehnung findet man Werte zwischen 10 und 30 %.

- Für eine Reihe von potentiellen Anwendungen weisen Polyoxymethylene allerdings eine zu geringe Schlagzähigkeit, auf. Für solche Anwendungen ist es zusätzlich
25 wünschenswert, daß die Produkte auch bei tieferen Umgebungstemperaturen ihre guten Schlagzähigkeitseigenschaften behalten.

- Es ist bekannt, daß die Zähigkeit von Polyoxymethylenen durch Zusatz von Schlagzähmodifikatoren verbessert werden kann. Als Schlagzähmodifikatoren werden organische Additive wie vernetzte oder unvernetzte Elastomere oder
30 Ppropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern und einer

harten Ppropfhülle eingesetzt. Schlagzähmodifizierte Polyoxymethylen-Formmassen sind aus der Patentliteratur bekannt, z.B. mit Polyurethanen modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 193 240), mit einer zweiphasigen Mischung aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS) modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 931 392), mit einem auf Basis Acrylester-Butadien hergestellten Ppropfcopolymer modifiziertes Polyoxymethylen (DE 1 964 156), ein mit modifizierten Polysiloxanen bzw. Silicon-Kautschuken ausgerüstetes Polyoxymethylen (DE 2 659 357) und schließlich mit einem Ppropfcopolymer, das aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten, ein- oder mehrphasigen Ppropfhülle, z.B. aus Poly(alkyl)acrylaten, Poly(alkyl)acrylnitrilen oder Polystyrol, aufgebaut ist, modifiziertes Polyoxymethylen (EP 0156285 B1).

Diese Fremdstoffe führen jedoch dazu, daß bei der Verarbeitung Materialabbau mit nachfolgender Formaldehydfreisetzung auftreten kann, was die Einsetzbarkeit des Materials zur Herstellung von Formteilen stark beeinträchtigt. Schlagzäh modifizierte Polyoxymethylen-Formmassen weisen daher oft eine hohe Formaldehydemission auf. In den Schlagzähmodifikatoren enthaltene Verunreinigungen wie Restmonomere oder Lösungsmittel werden bei der Verarbeitung von schlagzäh modifizierten Polyoxymethylen-Formmassen und während des Gebrauches der daraus hergestellten Formteile freigesetzt. Die Emission von Formaldehyd und Verunreinigungen der Schlagzähmodifikatoren führen zu einem unangenehmen Geruch, was den Einsatz dieser Materialien in vielen Anwendungsfeldern beeinträchtigt.

Damit es bei der Verarbeitung von schlagzäh modifizierten Polyoxymethylen-Formmassen zu keiner Beeinträchtigung der Produkt- und Materialeigenschaften kommt, muß insbesondere der Materialabbau in schlagzäh modifizierten Polyoxymethylen-Formmassen unterdrückt werden. Zu diesem Zweck werden Stabilisatoren zugesetzt. In EP 0156285 werden als Stabilisatoren für die Polyacetalphase Polyamide, Amide mehrbasiger Carbonsäuren, Amidine, Hydrazine, Harnstoffe, Poly(N-vinylactame) und Erdalkalisalze von aliphatischen, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen, ein- bis dreibasigen Carbonsäuren mit 2-20 Kohlenstoffatomen genannt. Darüber hinaus werden Oxidationsstabilisatoren und

Lichtstabilisatoren genannt. Aber auch der Zusatz von Stabilisatoren konnte bislang dem Mangel der hohen Emission nicht abhelfen. Zudem führen bekannte Stabilisatoren und Stabilisatorsysteme, die eine Verminderung der Formaldehydemission bewirken zu einer Beeinträchtigung des mechanischen

5 Eigenschaftsprofils.

Alle bisher beschriebenen Zusammensetzungen für schlagzähmodifizierte Polyoxymethylen-Formmassen führen nicht zu hinreichend geringer Formaldehydemission bei gleichzeitigem Erhalt des mechanischen Eigenschaftsprofils.

- 10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polyoxymethylen-Formmassen zur Verfügung zu stellen, bei denen die bislang beobachtete Formaldehydemission unter Erhalt des mechanischen Eigenschaftsprofils vermindert ist. Die Formteile, die aus diesen Formmassen hergestellt werden, sollen einen geringen Geruch aufweisen.

- 15 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Polyoxymethylen Formmasse enthaltend:

(A) 0.01 – 1.0 Gew. % eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthält,

(B) 0.001 – 0.5 Gew. % eines Salzes einer Carbonsäure,

(C) 5 – 50 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators,

- 20 (D) 0.0 – 2.0 Gew. % einer sterisch gehinderten Phenolverbindung,

(E) 0.0 – 1.0 Gew. % mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate,

- (F) 0.0 – 0.8 Gew. % eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung
25 (HALS),

(G) ad 100 Gew. % eines Polyoxymethylen Polymeren.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen Formmassen eine wesentlich reduzierte Formaldehydemission gegenüber dem bisherigen Stand der Technik besitzen. Die Verringerung der Emission wird durch die Wechselwirkung zwischen dem zyklischen Stabilisator mit mindestens einem Ring-Stickstoffatom und dem Carbonsäuresalz hervorgerufen. Im Gegensatz zu anderen Stabilisatorsystemen, die zur Reduktion der Emission von Polyoxymethylen-Formmassen eingesetzt werden können, bleibt das mechanische Eigenschaftsniveau, besonders die Schlagzähigkeit und Festigkeit, erhalten.

Die erfindungsgemäße Formmasse enthält 0.01 – 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.03 – 0.3 Gew.-%, eines zyklischen Stabilisators, Komponente (A), der mindestens ein Stickstoffatom in Ring enthält (A). Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin, Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Als Komponente (B) eingesetzt werden 0.001-0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren, insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel Calciumstearat. Als Komponente (B) ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

Als Komponente (C) eingesetzt werden 5-50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators. Als Schlagzähmodifikator einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfcopopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfcopphülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur). Im letzteren Fall besteht Komponente (C) besteht aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 % eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird der Kern von einer kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf die die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgepfropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, daß der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der Hülle enthält. Das Pfcopcopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew.-%, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew.-%, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew.-% aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil Der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Kern besteht im Allgemeinen aus Polydienen, wie z. B. Polybutadien oder Polyisopren und kann bis zu 10 Gew.-%, vorteilhaft bis zu 5 Gew.-%, an Comonomer-Einheiten enthalten. Als Comonomer lassen sich vorteilhaft Styrol oder Acrylnitril einsetzen. Das Kernpolymer kann auch vernetzt sein und einen Gelanteil, gemessen in Toluol, von im Allgemeinen größer als 70 % und vorzugsweise größer als 80% besitzen. Als Vernetzer läßt sich zum

Beispiel Divinylbenzol einsetzen. Die Hülle der Partikel besteht aus harten Polymeren, welche auf den Kern als Pfropfsubstrat aufgepfropft sind. Dabei kann die Hülle ein- oder mehrschalig, vorteilhaft zweischalig, ausgebildet sein. Bei mehr als einer Hülle bestehen die unterschiedlichen Schichten vorteilhaft aus

5 unterschiedlichen Polymeren oder Copolymeren. Vorteilhaft ist hierbei die erste Schicht vernetzt. Gegebenenfalls können aber auch die übrigen Schichten vernetzt sein.

Als Monomere, die zu geeigneten Polymeren der Partikelhülle führen, sind beispielsweise ungesättigte Nitrile, Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Styrol-derivate

10 geeignet, vorteilhaft sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylate und Methacrylate mit einer Alkoholkomponente, die 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wie zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylate, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat. Als Vinylester vorteilhaft einsetzbar sind außerdem Vinylacetat,

15 Vinylether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylpyrrolidon, als Styrol-derivate können beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluol vorteilhaft eingesetzt werden. Zum Aufbau der Hülle können auch Copolymere aus mindestens zwei der vorgenannten Monomergruppen und Monomere eingesetzt werden, insbesondere Copolymere der genannten Styrol-derivate mit den übrigen Monomeren. Besonders

20 vorteilhaft sind Copolymere die aus einer Mischung enthaltend 20 bis 80 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril mit 80 bis 20 Gew.-% der übrigen genannten Monomere, insbesondere Acrylate, Methacrylate und Vinylester, hergestellt werden wurden. Bevorzugt sind außerdem Pfropfpolymerisate, die einen zweischaligen Hüllenaufbau besitzen, wobei die erste Schale aus Polystyrol, die zweite, äußere

25 Schale aus einem Poly(meth)acrylat, welches besonders bevorzugt teilweise vernetzt ist. Als vernetzende Monomere können prinzipiell alle hierfür geeigneten Verbindungen eingesetzt werden wie multifunktionelle Olefine, beispielsweise Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldimethacrylat, oder auch Triallylcyanurat.

30 Die Glastemperaturen, der vorstehend beschriebenen Komponente (C) liegt erfindungsgemäß zwischen -40°C und -120°C , bevorzugt unterhalb von -60°C ,

insbesondere zwischen -80°C und -120°C . Die Herstellung der als Komponente (C) einsetzbaren Ppropfcopolymeren mit Kern-Hülle-Struktur ist bekannt und kann durch Einstufenpolymerisation im Falle einer einschaligen Hülle oder durch Mehrstufenpolymerisation im Falle einer mehrschaligen Hülle erfolgen, wie zum

5 Beispiel in der Patentschrift US 3985704 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Ppropfcopolymerisation wird mittels wasserlöslicher Initiatoren oder mittels aktivierter Initiatorsysteme, deren eine Komponente zumindest wasserlöslich ist durchgeführt, wie zum Beispiel beschrieben in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Seite 98, Applied Science Publisher LTD, 1977 (London)). Bei der ein-oder

10 mehrstufigen Ppropfcopolymerisation geht man von einem Polydien aus, das vorzugsweise in Form eines wäßrigen Latex mit definierter mittlerer Teilchengröße, besonders bevorzugt im Bereich von $0,1$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$ vorliegt und welches ganz besonders bevorzugt partiell vernetzt ist.

Zur Herstellung polymerisiert man das Monomer oder das Monomergemisch in

15 Gegenwart des Polydiens, wobei der überwiegende Teil der Monomeren auf die Polydienpartikel aufgepfropft wird. Die Menge an Polydien beträgt im Allgemeinen 40 bis 95 Gew.-% und die Menge des Monomeren oder Monomergemisches 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge. Die erreichte Ppropfausbeute bewegt sich zwischen 60 und 95 %, vorzugsweise zwischen 80 und 90 %. Die

20 Ppropfpolymerisation wird in Lösung oder Emulsion, bevorzugt in wäßriger Dispersion durchgeführt. Hierzu wird der feinteilige Polydienlatex unter Zusatz der üblichen Polymerisationshilfsstoffe wie Emulgier- bzw. Suspendierhilfsmittel, Radikalinitiatoren, Regler etc. vorgelegt, das Monomere oder die Monomermischung zugegeben und bei Temperaturen zwischen 30 und 95°C , vorzugsweise 50 bis 80

25 $^{\circ}\text{C}$ polymerisiert. Im Falle einer Einstufenreaktion ist der Initiator wasserlöslich, als Initiatoren lassen sich beispielsweise wasserlösliche Peroxide, Perkarbonate oder Perborate einsetzen. Bei einem Mehrkomponenten-Initiatorsystem (Redoxsystem) muß zumindest eine Komponente wasserlöslich sein. Als Beispiel für Emulgatoren, auch Dispergatoren genannt, lassen sich aliphatische und aromatische Sulfate,

30 Sulfonate, Salze von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Dresinate, verwenden. Die hierfür geeigneten Verbindungen sind dem Fachmann allgemein bekannt.

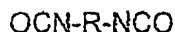
Bei einer Mehrstufenreaktion erfolgt die Pffropfpolymerisation und die Aufarbeitung im Allgemeinen wie in US 3985704 beschrieben. Zur Ausbildung einer mehrschaligen Hülle wird zunächst ein Monomer oder eine Monomermischung, beispielsweise Styrol, auf das Kernpolymer, beispielsweise Butadien-Styrol-Copolymer, aufgefropft und danach ein anderes Monomer oder Monomerengemisch eingesetzt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Vernetzers.

Die mittlere Teilchengröße der Partikel beträgt zweckmäßigerweise 0.1 bis 5 µm.

- Als Komponente (C) einsetzbare Pffropfcopolymere sind auch Materialien verwendbar, bei der der Kern überwiegend oder vollständig aus vorzugsweise teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, deren Alkoholkomponente 1 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Als Comonomere kommen olefinische Monomere in Frage, vorteilhaft Butadien, Cyclooctadien, Vinylether und Halogenalkylacrylate. Der Gelanteil, gemessen in Toluol, beträgt bevorzugt mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 70%. Für die Pffropfhülle können die oben beschriebenen Monomeren und Monomerengemische eingesetzt werden. Auch die Teilchengrößen liegen im gleichen Bereich. Pffropfpolymeren auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern sind zum Beispiel beschrieben in DE 1964156, DE 2116653, EP 50265, EP 60601 und EP 64207, worauf Bezug genommen wird. Der Kern des Pffropfpolymeren kann auch vollständig oder teilweise aus einem Silikonkautschuk und/oder unverletzten Organopolysiloxanen bestehen. Auf diesen Kern, der vorzugsweise pffropfaktive funktionelle Gruppen enthält, können die weiter oben beschriebenen Monomere und/oder Monomergemische aufgefropft werden. Diese Materialien sind beispielsweise in DE 2659357 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Komponente (C) enthält vorzugsweise, insbesondere wenn der Kern des Pffropfpolymeren aus teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, ein Verdünnungsmittel. Das Verdünnungsmittel ist eine niedrig schmelzende, vorteilhaft polymere Substanz, die in der Schmelze mit den als Schlagzähmodifikator eingesetzten Pffropfpolymeren gut mischbar ist. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz dieses Verdünnungsmittels, wenn die Pffropfpolymeren so stark vernetzt sind, daß diese sich nicht mehr im

- Verdünnungsmittel lösen, sich ein Zweiphasensystem bildet und die Grenzflächenspannung eine feine Verteilung der Pffropfpolymeren im Verdünnungsmittel zuläßt. Bevorzugt befindet sich das Pffropfpolymer überwiegend im Randbereich des Zweiphasensystems. Bei zunehmender Menge an
- 5 Pffropfpolymer findet sich dieses auch zunehmend im Kern und mit weiter zunehmender Menge des Pffropfpolymeren auch außerhalb des Zweiphasensystems im Matrixpolymeren, der Komponente (G). Ganz besonders vorteilhaft ist eine gleichmäßige Verteilung des Zweiphasensystems und des Pffropfpolymeren in der Komponente (G), insbesondere wenn sich das Pffropfpolymer überwiegend am
- 10 Rand des Zweiphasensystems befindet. Der Schmelzpunkt des Verdünnungsmittels sollte kleiner 250°C, bevorzugt 180 bis 210°C betragen. Die Menge des Verdünnungsmittels liegt bei 10 bis 95%, vorteilhaft bei 30 bis 70%, besonders vorteilhaft bei 40 bis 60%, bezogen auf die Summe aus Pffropfpolymer und Verdünnungsmittel. Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar als Verdünnungsmittel
- 15 sind Polyurethane, segmentierte Copolyester und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Weitere geeignete Verdünnungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in DE 2818240 und DE 2523991, worauf Bezug genommen wird. Das Verdünnungsmittel kann vorteilhaft vor der Zugabe zur Komponente (G) mit dem Pffropfpolymeren gemischt werden.
- 20 Als Schlagzähkomponente, Komponente (C), sind außerdem Polyurethane, vorzugsweise thermoplastische Polyurethane einsetzbar. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanen handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE 1193240, DE 2051028 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542
- 25 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird. Sie werden in bekannter Weise durch Polyaddition aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, Polyestern, Polyethern, Polyesteramiden, Polyacetalen oder anderen geeigneten Hydroxy- bzw. Aminoverbindungen, wie beispielsweise hydroxyliertem Polybutadien, oder Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen hergestellt. Gegebenenfalls
- 30 werden auch Kettenverlängerer wie niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole, Polyamine, insbesondere Diamine oder Wasser eingesetzt.

Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise Diisocyanate der allgemeinen Formel I



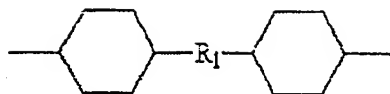
wobei R ein zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger
5 cycloaliphatischer Rest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest mit 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

Als zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, cycloaliphatischer
10 Rest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest mit 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

Als zweiwertiger aliphatischer Rest kommt zum Beispiel der Alkylidenrest $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 12 in Frage, wie Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen-,
15 Hexamethylenrest und dergleichen oder der 2-Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate dieses Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat, sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

Wenn R in obiger Formel I einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies
20 bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

R kann in obiger Formel I auch eine Kombination von zweiwertigen offenkettigen aliphatischen und cycloaliphatischen Resten darstellen und beispielsweise die
25 Bedeutung



haben, worin R_1 einen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die beiden Ringe stehen hier vorzugsweise für das unsubstituierte Cyclohexan, während R_1

5 vorzugsweise die Methylen-, Ethylen-, Methylmethylen- oder Dimethylmethylengruppe bedeutet.

Falls R einen offenkettigen zweiwertigen Rest darstellt, so steht er vorzugsweise für einen unverzweigten Alkylidenrest $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 12. Beispiele hierfür sind der Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen- und der Hexamethylenrest sowie der 2-

10 Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate dieses Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

Wenn R in der obigen Formel I einen zweiwertigen aromatischen Rest darstellt, so

15 ist dies bevorzugt der Toluol-, Diphenylmethan-, Phenylen- oder Naphthalinrest. Beispiele für entsprechende Diisocyanate sind: 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylen-diisocyanat (3,3'-Bitoluol-4,4'-diisocyanat), m-Phenylen-diisocyanat, p-Phenylen-diisocyanat, o-Phenylen-

20 diisocyanat, Chlorphenylen-2,4-toluoldiisocyanat, 3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und 1,4-Naphthalindiisocyanat.

Wenn R in obiger Formel I einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für

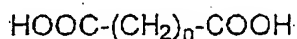
25 Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

Die Diisocyanate der Formel I können auch in oligomerer, beispielsweise in dimerer oder trimerer Form zum Einsatz kommen. Anstelle der Polyisocyanate können auch in bekannter Weise blockierte Polyisocyanate verwendet werden, die man aus den genannten Isocyanaten z.B. Umsetzung mit Phenol oder Caprolactam erhält.

- 5 Als aliphatische Polyhydroxyverbindungen kommen Polyether, wie Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether, und Polybutylenglykolether, Poly-1,4-butandiolether oder Mischpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid in Betracht. Außerdem können für diesen Zweck Polyesteramide, Polyacetale und vorzugsweise aliphatische Polyester eingesetzt werden, wobei alle diese
- 10 Verbindungen freie OH-Endgruppen besitzen.

Bei den vorzugsweise verwendeten aliphatischen Polyestern handelt es sich im Wesentlichen um unvernetzte Polyester mit Molekulargewichten von 500 bis 10000, vorzugsweise von 500 bis 5000. Hinsichtlich der Säurekomponente leiten sie sich von unverzweigten und/oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren ab, wie z.B.

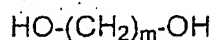
- 15 Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



mit $n = 0$ bis 20, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere Adipinsäure und Sebazinsäure. Auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie Cyclohexandicarbonsäuren sowie Gemische mit den obigen aliphatischen

- 20 Dicarbonsäuren können für diesen Zweck eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente für diese Polyester kommen vor allem unverzweigte oder verzweigte aliphatische primäre Dirole, wie z.B. Dirole der allgemeinen Formel



- in Betracht, in der $m = 2$ bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet. Genannt seien hier
- 25 insbesondere 1,4-Bitandiol, 1,6-Hexandiol und 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 sowie Diethylenglykol. Auch cycloaliphatische Dirole, wie Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, oder Gemische mit den aliphatischen Diolen sind hierfür geeignet.

Die Polyester können aus jeweils einer Dicarbonsäure und einem Diol, aber auch, wie erwähnt, aus Gemischen mehrerer Dicarbonsäuren und/oder mehreren Diolen hergestellt werden.

Als Kettenverlängerer bei der Herstellung der Polyurethane sind vor allem
5 niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole sowie Polyamine, insbesondere Diamine oder auch Wasser in Betracht zu ziehen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungserscheinungen schmelzbar. Ihre reduzierten spezifischen
10 Viskositäten, gemessen bei 30°C in Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5 bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 800 bis 1500 %, vorzugsweise 1000 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 90, vorteilhaft nicht über 81, vorzugsweise zwischen 50 und 85, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80, insbesondere zwischen 65
15 und 80 und die Glastemperaturen zumeist nicht höher als 0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

Als sterisch gehinderten Phenolverbindung, Komponente (D), können 0,0 bis 2,0 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis-[3-
20 (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionhydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-
25 di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Als Komponente (E), können mindestens ein Stabilisator aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate in einer Menge von 0,0 - 1,0 Gew. %, bevorzugt 0,0 - 0,8 Gew. % enthalten sein.
30 Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als

Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im Handel erhältlich ist.

Als Komponente (F) können 0.0 – 0.8 Gew. %, bevorzugt 0.0 – 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein.

- 5 Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).

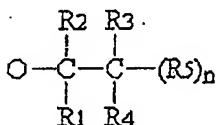
- Die als Basismaterial für die erfindungsgemäßen Formmassen verwendeten
10 Polyoxymethylenpolymere (G) können Polyoxymethylenhomo- oder copolymere sein. Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Homopolymere werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, wobei die Polymerisation kationisch oder anionisch initiiert werden kann. Bevorzugt sind jedoch Polyoxymethylen-copolymere,
15 die neben Oxymethyleneinheiten noch Oxyalkyleneinheiten enthalten, wobei die Alkylengruppen 2 – 8 Kohlenstoffeinheiten, linear oder verzweigt, enthalten können. Bei den Polyoxymethylenen (POM), wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind, handelt es sich im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %,
20 Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

- Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren
25 Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

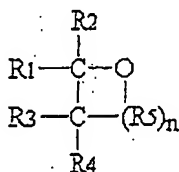
- Derartige Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich
30 bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der

Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Besonders geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Bortrifluorid und Trifluormethansulfonsäure.

- 5 Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylenopolymere als Komponente (G) bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise von 0.1 bis 20 und insbesondere 0.5 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten



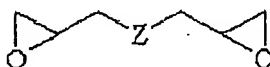
- 10 enthalten, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können
15 diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



- wobei R^1 bis R^5 und n die obengenannte Bedeutung haben. Als Beispiele seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-
20 Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

- Als Komponente (G) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die
5 beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



- 10 wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- (R=C₁- bis C₈-Alkylen oder C₂- bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie
15 Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

- 20 Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Polyoxymethylenhomo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

- Die bevorzugten Polyoxymethylenopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von
25 2000 bis 1000000, vorzugsweise von 7 000 bis 150 000. Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt. Die eingesetzten Polyoxymethylenpolymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 0,3 bis 100 cm³/10 min (ISO 1133).

- 30 Besonders bevorzugt sind Polyoxymethylenpolymere, die im wesentlichen

Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten in der Polymerkette aufweisen. Der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt 0.1 bis 15 mol %, vorzugsweise 0.2 bis 10 mol %. Der Schmelzindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht, beträgt 0,5 -75 g/10 min, 5 bevorzugt 2-60 g/10 min und besonders bevorzugt von 5-35 g/10 min. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts beträgt mindestens 5000 g/mol und höchstens 100000 g/mol, bestimmt durch GPC in Dimethylacetamid bei 150 bis 160 °C. An 10 Stelle eines einzelnen Polyoxymethylen-copolymerisats ist auch eine Mischung von verschiedenen, unterschiedlich zusammengesetzten Polyoxymethylen-Copolymeren verwendbar. Die Herstellung der Polyoxymethylen-copolymere kann mit allgemein bekannten Herstellungsverfahren erfolgen. Ein mögliches Verfahren ist beispielsweise die Copolymerisation von Trioxan mit Dioxolan in Gegenwart allgemein üblicher Mengen von BF_3 und Methylal. Bevorzugt werden 15 Polyoxymethylenpolymere, bei deren Herstellung Trifluormethansulfonsäure verwendet wurde.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann weitere übliche Zusatzstoffe einzeln oder als Gemisch bis zu 40 Gew. % enthalten, z.B. Ruße wie zum Beispiel Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Entformungshilfen, Stoffe zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, 20 Antistatika, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Füllstoffe wie Glaskugeln, Wollastonit, Kreide, Lehm, Molybdädisulfid oder Graphit, anorganische oder organische Fasern wie 25 Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern, Gleitmittel wie Seifen und Ester, Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen, Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren und 30 thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuke), Polyesterelastomere, Copolymere des Ethylens mit Estern von

(Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polystyrol.

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen können mit den üblichen und bekannten Mischverfahren wie Granulieren, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem
5 Polyoxymethylen Polymer mit Zusatzstoffen und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten Polyoxymethylen-Formmassen verfügen über eine wesentlich verminderte Emission. Die Verminderung der
10 Formaldehydfreisetzung kann schon bei der Herstellung der Formmasse, z.B. beim Granulieren, und auch bei der Verarbeitung beobachtet werden. Somit leistet die erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Formmasse einen Beitrag zur Arbeitshygiene und -sicherheit. Vor allem ist jedoch die Formaldehydemission von Formteilen, die durch Spritzguß oder Extrusion hergestellt wurden, wesentlich reduziert. Die
15 Formaldehydemission, gemessen an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 h Lagerdauer beträgt nach VDA 275 vorteilhaft weniger als 40 mg/kg, besonders vorteilhaft weniger als 30 mg/kg, ganz besonders vorteilhaft weniger als 20 mg/kg. Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen entsprechen den üblichen Anforderungen an Polyoxymethylen-Handelsprodukte, so
20 daß die für Polyoxymethylen üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung genutzt werden können.

Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile, Flugzeuge etc., Haushaltswaren, Spielzeugartikel, Babyartikel sowie elektronische
25 und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen. Die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen weisen im Vergleich zu den derzeit handelsüblichen Produkten die geringste Formaldehydemission auf, besitzen
30 defektfreie Oberflächen und eine hohe Farbstabilität, wenn die Formteile Licht oder Hitze über lange Zeit ausgesetzt sind.

Auf sämtliche in dieser Patentanmeldung erwähnten Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Diese Referenzen sind damit Bestandteil der Offenbarung dieser Patentanmeldung.

Beispiele

- 5 In den anschließenden Beispielen wurden die Materialeigenschaften nach folgenden Methoden bestimmt:

Schmelzindex (MFI) nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht;

Zug-E-Modul nach ISO 527

- 10 Streckspannung nach ISO 527

Bruchdehnung nach ISO 527

- Formaldehydemission: Aus den eingefärbten Polyoxymethylen-Formmassen werden Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Nach einer Lagerdauer von 24 h wurde die
- 15 Formaldehydemission aus den Platten nach VDA 275 ermittelt (VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Krafffahrwesen e.V. Juli 1994).

- Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wird durch Spritzguß zu Plättchen mit den Dimensionen 80*50*1 mm geformt. Eine Spritzgießmaschine Kraus Maffei KM 120/340B wird mit folgenden Spritzgießparametern verwendet: Masstemperatur
- 20 195 °C, Fließfrontgeschwindigkeit 200 mm/s, Werkzeugwandtemperatur 85 °C, Nachdruck 900 bar, Nachdruckzeit 30 s, Kühlzeit 10 s, Staudruck 0 bis 10 bar. Die Prüfkörper werden vor der Prüfung für 24 h im Norm-Klimaschrank bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte gelagert.

- Prüfung: Zwei Prüfkörper werden in einer 1 l Glasflasche über 50 ml E-Wasser an
- 25 einem Edelstahlhaken aufgehängt und für 3 h im Umlufttrockenschrank bei 60 °C gelagert. Die Prüfkörper werden aus der Prüfflasche entfernt. 5 ml Probenlösung werden in ein Reagenzglas pipettiert, das Reagenzglas wird für 10 Minuten bei 95 °C getempert. Nun werden 3 ml Acetylaceton und 3 ml einer 20 %igen Ammoniumacetatlösung in das Reagenzglas hinzugegeben. Der Formaldehyd bildet
- 30 mit den Reagentien den Diacetyldihydrolutidin-Komplex, dessen Absorption bei 412 nm photometrisch bestimmt wird. Aus der Absorption wird die Formaldehydkonzentration in der Probenlösung berechnet.

Brabendertest: Die Polyoxymethylen-Formmasse wird bei 210 °C im Brabender-Kneiter mit einer Doppelschnecke geschert. Der entweichende Formaldehyd wird mit einem Inertgasstrom ausgetragen und in einer Natriumsulfit-Lösung absorbiert. Die Natriumsulfit-Lösung wird titriert, damit wird der freigesetzte Formaldehyd quantitativ
5 bestimmt. Als Ergebnis erhält man die Formaldehyd-Freisetzung als Funktion der Zeit. Aus der Steigung der Kurve wird durch lineare Extrapolation die Abbaurrate bestimmt.

Die Ergebnisse der Materialprüfung aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt. Die Vergleichsversuche sind mit V,
10 die erfindungsgemäßen Beispiele mit B gekennzeichnet.

Bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde als Polyoxymethylen Hostaform C 9021 verwendet. Bei den in Tab. 1 aufgeführten Versuchen enthielt das Polymer 3,4 % Dioxolan als Comonomer, als Initiator wurde Trifluormethansulfonsäure verwendet. Bei den in Tab. 2 aufgeführten Versuchen enthielt das Polymer 3,4%
15 Dioxolan als Comonomer, als Initiator wurde Bortrifluorid verwendet. Bei den in Tab. 3 aufgeführten Versuchen enthielt das Polymer 5,6% Dioxolan als Comonomer, als Initiator wurde Trifluormethansulfonsäure verwendet. Als Antioxidans wurde Irganox 1010 der Firma Ciba Spezialitätenchemie eingesetzt. Als Fließhilfsmittel wurden Licowachs E oder Licowachs C von Clariant verwendet. In Vergleichsversuchen
20 wurden zur Reduktion der Emission Eurelon der Firma Vantico und Dicyandiamid (DCD), gegebenenfalls in Kombination mit Magnesiumstearat verwendet. Als Schlagzählkomponente eingesetzt wurde Paraloid EXL 2600 der Firma Röhm & Haas.

Aus den Granulaten der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden im
25 Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Bruchdehnung sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt.

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen stets eine niedrigere Formaldehydemission der Formteile (VDA 275-Test) und eine niedrigere
30 Formaldehydemission bei der Verarbeitung (Brabendertest). In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften einiger Beispiele und Vergleichsbeispiele angegeben. Es ist zu erkennen, daß die mechanischen Eigenschaften vergleichbar gut bleiben.

Bei Verwendung von Polyoxymethylenpolymeren, bei denen Trifluormethansulfonsäure als Initiator verwendet wurde, lassen sich besonders niedrige Emissionswerte erzielen. Aus Beispiel 25 und Vergleichsbeispiel 25 ist ersichtlich, daß auch bei eingefärbten Formmassen eine Reduktion der

- 5 Formaldehydemission bei vergleichbaren mechanischen Eigenschaften erzielt werden kann.

Tab. 1

Op.No.	Stabilisierung										VDA 275-Test	Braben- der-Test
	Irganox 1010	Ca- Citrat	Lico- wachs C	Lico- wachs E	Mela- min	Mg- Stearat	Eure- lon	DCD	T 1020	Paraloid EXL 2600		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[mg/kg]	[Abb.ppm /h]
V 1	0,8	0,1	0,2	-	0,07	-	-	-	0,5	13	943,39	-
V 2	0,8	0,1	-	0,2	0,07	-	-	-	0,5	13	791,79	1653
V 3	0,8	0,1	0,2	-	-	-	0,05	0,03	0,5	13	661,96	895
V 4	0,8	0,1	-	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	13	717,40	1024
V 5	0,8	0,1	0,2	-	0,07	-	-	-	0,5	25	506,33	579
V 6	0,8	0,1	-	0,2	0,07	-	-	-	0,5	25	489,52	565
V 7	0,8	0,1	0,2	-	-	-	0,05	0,03	0,5	25	455,16	378
V 8	0,8	0,1	-	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	25	425,08	343
B 1	0,8	0,1	0,2	-	0,07	0,1	-	-	0,5	13	22,12	-
B 2	0,8	0,1	-	0,2	0,07	0,1	-	-	0,5	13	21,21	111
V 9	0,8	0,1	0,2	-	-	0,1	0,05	0,03	0,5	13	42,56	180
V 10	0,8	0,1	-	0,2	-	0,1	0,05	0,03	0,5	13	47,08	164
B 3	0,8	0,1	0,2	-	0,07	0,1	-	-	0,5	25	24,73	85
B 4	0,8	0,1	-	0,2	0,07	0,1	-	-	0,5	25	36,31	158
V 11	0,8	0,1	0,2	-	-	0,1	0,05	0,03	0,5	25	44,48	145
V 12	0,8	0,1	-	0,2	-	0,1	0,05	0,03	0,5	25	43,43	-
V 13	0,8	0,1	0,2	-	0,07	-	-	-	0,5	13	427,06	1083
V 14	0,8	0,1	0,2	-	0,07	-	-	-	0,5	13	449,77	1538

Tab. 2

Op.N o.	Stabilisierung								Paraloid EXL 2600	VDA 275-Test	Brabender- Test
	Irganox 1010	Ca- Citrat	Lico- wachs C	Mela- min	Mg- Stearat	Eurelo n	DCD	T 1020			
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]			
V 15	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	-	40,24	-
V 16	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	13	303,67	276
V 17	0,8	0,1	0,2	0,07	0	-	-	0,5	13	871,02	466
B 5	0,8	0,1	0,2	0,07	0,01	-	-	0,5	13	276,95	285
B 6	0,8	0,1	0,2	0,07	0,03	-	-	0,5	13	114,97	210
B 7	0,8	0,1	0,2	0,07	0,05	-	-	0,5	13	71,90	169
B 8	0,8	0,1	0,2	0,07	0,07	-	-	0,5	13	68,39	191
B 9	0,8	0,1	0,2	0,07	0,10	-	-	0,5	13	62,82	171
V 18	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	25	253,54	309
V 19	0,8	0,1	0,2	0,07	0	-	-	0,5	25	338,12	507
B 10	0,8	0,1	0,2	0,07	0,01	-	-	0,5	25	266,67	362
B 11	0,8	0,1	0,2	0,07	0,03	-	-	0,5	25	173,27	359
B 12	0,8	0,1	0,2	0,07	0,05	-	-	0,5	25	102,81	311
B 13	0,8	0,1	0,2	0,07	0,07	-	-	0,5	25	99,55	336
B 14	0,8	0,1	0,2	0,07	0,10	-	-	0,5	25	80,86	293

Tab. 3

Op.N o.											gelempert 24h/120°C		Zugversuch			
	Irganox 1010 [%]	Ca- Citrat [%]	Licowachs C [%]	Mela- min [%]	Mg- Stearat [%]	Eure- lon [%]	DCD [%]	T 1020 [%]	Paraloid EXL 2600 [%]	VDA 275- Test [mg/kg]	Brabender Test [Abb.ppm/ h]	Kerbschlagzäh- higkeit Charpy-Iso 179/1eA [KJ/m²]	Kerbschlagzäh- higkeit Charpy-Iso 179/1eA [KJ/m²]	Et [Mpa]	σ B [Mpa]	ε B [%]
V20	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	-	48,92	-	-	-	-	-	-
V21	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	13	407,43	1182	15,25	10,42	2121	42,66	59,12
V22	0,8	0,1	0,2	0,07	0	-	-	0,5	13	377,96	1586	14,01	9,58	2136	41,59	70,24
B15	0,8	0,1	0,2	0,07	0,05	-	-	0,5	13	32,38	155	-	-	-	-	-
B16	0,8	0,1	0,2	0,07	0,10	-	-	0,5	13	29,80	157	15,61	10,16	2136	41,66	68,04
B17	0,8	0,1	0,2	0,07	0,15	-	-	0,5	13	34,58	181	-	-	-	-	-
B18	0,8	0,1	0,2	0,07	0,20	-	-	0,5	13	29,95	188	-	-	-	-	-
B19	0,8	0,1	0,2	0,07	0,30	-	-	0,5	13	26,83	209	15,36	10,84	2134	41,97	60,01
V23	0,8	0,1	0,2	-	-	0,05	0,03	0,5	25	387,01	441	-	-	-	-	-
V24	0,8	0,1	0,2	0,07	0	-	-	0,5	25	375,74	791	-	-	-	-	-
B20	0,8	0,1	0,2	0,07	0,05	-	-	0,5	25	26,13	173	-	-	-	-	-
B21	0,8	0,1	0,2	0,07	0,10	-	-	0,5	25	37,14	244	-	-	-	-	-
B22	0,8	0,1	0,2	0,07	0,15	-	-	0,5	25	-	197	-	-	-	-	-
B23	0,8	0,1	0,2	0,07	0,20	-	-	0,5	25	36,34	215	-	-	-	-	-
B24	0,8	0,1	0,2	0,07	0,30	-	-	0,5	25	32,65	320	-	-	-	-	-

Beispiel 25

Herstellung des Basispolymeren (Polyoxymethylen Copolymer)

- In einem Batch-Reaktor wurden bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 1 bar 94.4 Gew.-% Trioxan, 5.6 Gew.-% Dioxolan und 350 ppm Methylal vorgelegt. Es wurden 30 ppm BF₃ hinzugegeben. Die Mengenangaben sind auf die gesamte Monomermischung bezogen. Das gebildete Rohpolymer wurde in einer Wasser/Triethylamin-Mischung suspendiert und danach bei 170 °C in einer Wasser/Methanol (10/90) Mischung hydrolysiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Polymer als feines Pulver aus und wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt besitzt einen Schmelzindex (MFI) von 9 g/10 min). Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt: 190 g Acetylenruß, 330 g Kronos 2220, 240 g Sicotangelb K 2112, 20 g Renolbraun EKX 851, 300 g Irganox 245, 200 g Licowachs E, 70 g Melamin, 50 g Magnesiumstearat, 400 g Tinuvin 234, 400 g Tinuvin 770, 13 kg Paraloid EXL 2600 (Hersteller Rohm&Haas), ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymer. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert. Mechanische Eigenschaften: Zug-E-Modul 2100 N/mm², Streckspannung 44,6 N/mm², Bruchdehnung 61 %; Formaldehydmission nach VDA 275: 16 mg/kg,

20 Vergleichsbeispiel 25

- Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt: 190 g Acetylenruß, 330 g Kronos 2220, 240 g Sicotangelb K 2112, 20 g Renolbraun EKX 851, 600 g Irganox 245, 200 g Licowachs C, 50 g Eurelon, 30 g Dicyandiamid, 400 g Tinuvin 234, 400 g Tinuvin 770, 13 kg Paraloid EXL 2600 (Hersteller Rohm&Haas), ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymeren. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert. Das Basispolymer ist mit dem in Beispiel 25 verwendeten Basispolymer identisch. Mechanische Eigenschaften: Zug-E-Modul 2050 N/mm², Streckspannung 42,9 N/mm², Bruchdehnung 55 %, Formaldehydmission nach VDA 275: 225 mg/kg,

Patentansprüche

- 1) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
Komponente (A) 0.01 bis 1.0 Gew.-% eines zyklischen Stabilisators, der
5 mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthält
Komponente (B) 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines Salzes einer Carbonsäure
Komponente (C) 5 bis 50 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators
Komponente (D) 0.0-2.0 Gew.-% einer sterisch gehinderten
Phenolverbindung
10 Komponente (E) 0.0 bis 1.0 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der
Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder
aromatische Benzoatderivate.
Komponente (F) 0.0 bis 0.8 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur
Lichtstabilisierung (HALS)
15 Komponente (G) ad 100 Gew.-% eines Polyoxymethylen Homo- oder
Copolymeren.
- 2) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
Komponente (A) 0.03 bis 0.3 Gew.-% eines zyklischen Stabilisators, der
mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthält
20 Komponente (B) 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines Salzes einer Carbonsäure
Komponente (C) 5 bis 40 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators
Komponente (D) 0.1-1.0 Gew.-% einer sterisch gehinderten
Phenolverbindung
Komponente (E) 0.0 bis 0.8 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der
25 Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder
aromatische Benzoatderivate.
Komponente (F) 0.0 bis 0.5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur
Lichtstabilisierung (HALS)
Komponente (G) ad 100 Gew.-% eines Polyoxymethylen Homo- oder
30 Copolymeren.
- 3) Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
Komponente (A) 0.01 bis 1.0 Gew.-% eines zyklischen Stabilisators, der

- mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthält
- Komponente (B) 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines Salzes einer Carbonsäure
- Komponente (C) 7 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifikators
- Komponente (D) 0.2-1.0 Gew.-% einer sterisch gehinderten
- 5 Phenolverbindung
- Komponente (E) 0.0 bis 1.0 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate.
- Komponente (F) 0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur
- 10 Lichtstabilisierung (HALS)
- Komponente (G) ad 100 Gew.-% eines Polyoxymethylen Homo- oder Copolymeren.
- 4) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Komponente (A) Aminopyridine, 2,6-Diaminopyridin,
- 15 substituierte und dimere Aminopyridine, Pyrrolidon, Imidazolidinon, Hydantoin, Allantoin, Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin), Melamin-Formaldehydkondensate, Methylolmelamin einzeln oder als Gemisch verwendet werden.
- 5) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Komponente (B) Alkali-und/oder Erdalkalisalze einer
- 20 Carbonsäure mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen verwendet wird.
- 6) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Komponente (B) Magnesiumstearat verwendet wird.
- 7) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Komponente (C) ein Polyurethan, eine zweiphasige
- 25 Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfcopopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfcophülle in feiner Verteilung enthält.
- 8) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Komponente (C) Pfcopopolymere aus einem
- 30 kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer

harten Pfropfhülle enthält, die Hülle der Partikel ein- oder zweischalig ausgebildet ist, bei einschaligen Partikeln aus Poly(meth)acrylat und Poly(meth)acrylnitril besteht, bei zweischaligen Partikeln die innere Schale aus vernetztem Polystyrol und die äußere Schale aus vernetzten Polymethacrylat besteht.

- 5 9) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Komponente (D) Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und/oder Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] und/oder 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] und/oder Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und/oder 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol enthält.
- 10 10) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei als Komponente (E) ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol verwendet wird.
- 15 11) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Komponente (F) 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat, und/oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin enthält.
- 20 12) Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Komponente (G), das Polyoxymethylenpolymer, unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure als Initiator hergestellt wurde.
- 25 13) Verwendung der thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Formkörpern und Folien.
- 14) Formkörper, hergestellt aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

Int Panel Application No

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
TPC 7 C081 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 605 736 A (POLYPLASTICS CO) 13 July 1994 (1994-07-13) *Ansprüche* *Beispiele*	1-14
X	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) *Ansprüche*	1-14
X	US 5 369 177 A (KIELHORN-BAYER SABINE ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) *Ansprüche* *Beispiele* column 9, line 42 - line 44	1-14

☒ Patent family members are listed in annex.

"&" document member of the same patent family

Gerber; M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 01/10710

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 853 098 A (ASAHI CHEMICAL IND) 15 July 1998 (1998-07-15) *Ansprüche* *Beispiele*	1-3, 13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/EP 01/10710

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0605736	A	13-07-1994	JP 6212052 A	02-08-1994
			JP 6073267 A	15-03-1994
			JP 6107901 A	19-04-1994
			JP 6136234 A	17-05-1994
			JP 6184404 A	05-07-1994
			BR 9305567 A	27-12-1994
			CA 2116241 A1	06-01-1994
			EP 0605736 A1	13-07-1994
			WO 9400517 A1	06-01-1994
			MX 9305923 A1	31-05-1994
			US 5446086 A	29-08-1995
US 5393813	A	28-02-1995	DE 4236465 A1	28-04-1994
			AT 154625 T	15-07-1997
			DE 59306783 D1	24-07-1997
			DK 595137 T3	01-12-1997
			EP 0595137 A1	04-05-1994
			ES 2105040 T3	16-10-1997
			GR 3024599 T3	31-12-1997
			IL 107304 A	30-09-1997
			JP 6192540 A	12-07-1994
			PL 300835 A1	16-05-1994
US 5369177	A	29-11-1994	DE 4229760 A1	10-03-1994
			DE 59305854 D1	24-04-1997
			EP 0586988 A2	16-03-1994
			ES 2098606 T3	01-05-1997
EP 0853098	A	15-07-1998	WO 9712937 A1	10-04-1997
			DE 69516545 D1	31-05-2000
			DE 69516545 T2	25-01-2001
			EP 0853098 A1	15-07-1998
			US 5948844 A	07-09-1999